

## 우라늄 함유 TBP-dodecane 폐유기용제의 열분해 및 인의 휘발거동

홍순재, 양희철, 최왕규, 이근우

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045(덕진동150-1)

hsi@kaeri.re.kr

### 1. 서론

핵화학산업에서 kerosene이나 dodecane내의 TBP 용액은 질산에 용해되어있는 폐우라늄 핵연료 붕으로부터 우라늄, 플루토늄 및 토륨의 용매추출에 사용된다[1]. 사용된 가연성의 폐유기용제 TBP는 소각처리시 강한 부식성을 갖는 인산이 응축되어 배기체 처리 장치 배관에 부식을 일으키므로 처리하기 어렵다.

이 연구는 우라늄이 함유된 TBP 용액의 열분해 시 인의 거동을 고찰하여 우라늄이 함유된 TBP의 열분해 시 인의 분배 특성을 알아보기 위한 것이다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험방법

우라늄의 추출을 위해 사용한 되었던 dodecane과 TBP의 혼합용액을 폐시료용제(S-1, S-2)로 사용하였고, 고순도 TBP, dodecane (Aldrich Chemical Co. Ltd. 99.9%)을 사용하였다. 폐유기용제 안에 우라늄은  $(UO_2)(NO_3)_2(TBP)_2$  상태로 존재하며 인은  $(UO_2)(NO_3)_2(TBP)_2$ 와 TBP의 형태로 존재한다. 원소성분분석을 토대로 한 화학양론적인 추정에 의해 두 폐유기용제의 화학적 조성을 Table 1.에 나타내었다.

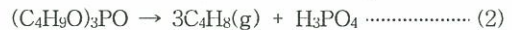
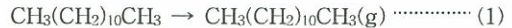
Table 1. Elemental and Chemical Compositions of Tested Waste Solvents

	Elemental Composition (wt %)					
	H	C	N	O	P	U
S-1	9.6	51.2	1.0	21.5	8.2	8.6
S-2	10.5	56.6	1.0	17.4	6.3	8.3
Chemical Composition (wt %)						
	Dodecane	TBP	$(UO_2)(NO_3)_2(TBP)_2$			
S-1	15.6	51.0	33.4			
S-2	32.4	35.3	32.4			

열중량분석기(TGA-601, LECO Co.)를 사용하여 고온에서 유기용제의 열분해 거동을 알아보기 위하여, 폐유기용제(S-1, S-2)와 고순도 TBP 및 dodecane을 사용하여 불활성기체분위기에서 도가니에 뚜껑을 덮고 수행하였다. TG분석 후 잔류물에 남아있는 인과 우라늄의 함량을 ICP-AES (ACTIVA-S)을 이용하여 원소분석을 하였으며, XRD(Simenes D500)분석으로 화학종 규명을 시행하였다. TG분석 후 잔류하는 화합물의 안전성을 알아보기 위하여 TGA(SINCO, N-1500)로 1273K부터 1670K까지 분석하였다.

#### 2.2 결과 및 토의

우라늄함유 폐유기용제(S-1, S-2)와 고순도 TBP 및 dodecane의 고온에서 무게감량 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Dodecane은 (1) 반응에 의하여 489K이하에서 완전히 증발하였다.



TBP는 위 (2) 반응에 의해 초기 질량의 27%가 600K에서 남아야 하는데, 남아 있는 질량은 (2)반응의 화학량론적 평가와 거의 동일한 25%로 나타났다. 고온에서  $H_3PO_4$ 의 열역학적 평형농도의 예측이 Fig. 2.에 나타내었다. 이 결과는 순수 TBP의 TG분석결과와 일치하였다. 600K 이상의 온도에서  $H_3PO_4$ 는  $H_2O$ 와  $P_2O_5$ 로 분리되며 (3) 반응에 의해  $P_4O_{10}(g)$ 의 형태로 휘발한다.



Dodecane이 상대적으로 많은 양을 함유하는 있는 S-2는 3단계의 무게감량이 확실히 보이며, 이는 (1), (2) 및 (3)반응으로 설명할 수 있다.

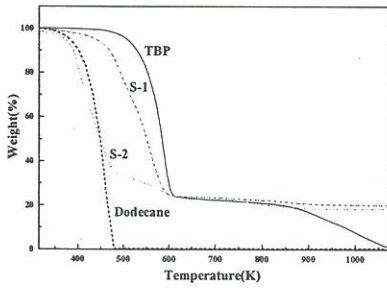


Fig. 1. Thermograms of two spent solvents (S-1 and S-2) and high-purity dodecane and TBP under pyrolysis condition at temperatures up to 1023K with a ramping rate of 4 K/min

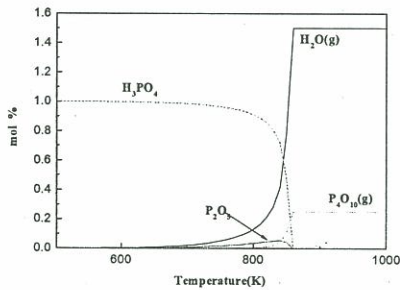
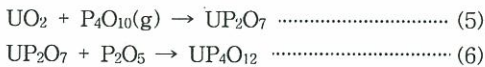
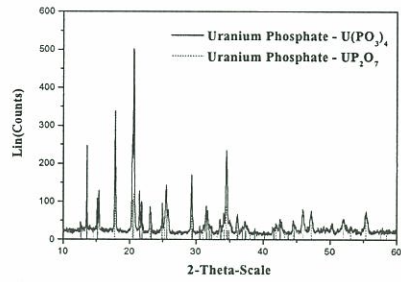


Fig. 2. The behavior of H3PO4 determined by thermodynamic equilibrium by using HSC chemistry 5.1

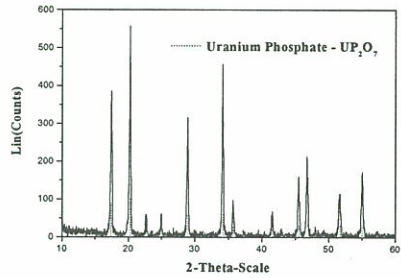
폐유기용제의 열분해 잔류물의 XRD 분석결과를 Fig. 3. (a)에 나타내었다. 이로부터  $UO_2$ 가 TBP 분해시 잔류하는 과량의  $P_2O_5$ 와 다음의 (5), (6)반응에 의해 두 종류의 uranium pyrophosphate ( $UP_2O_7$ ,  $UP_4O_{12}$ )를 생성 하는 것을 확인 할 수 있었다.



Uranium pyrophosphate의 열분해 잔류물의 XRD 분석결과를 Fig. 3. (b)에 나타내었다. XRD 분석결과 (7)반응에 의해서  $UP_4O_{12}$ 가 고온에서  $UP_2O_7$  형태로 전환 되는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 3. Powdered XRD pattern analysis of pyrolysis residue (a) and oxidation residue at further elevated temperatures up to 1673 K (b)

### 3. 결론

우라늄함유 TBP 폐유기용제 분해와 고온에서의 휘발거동을 TG분석결과에 근거하여 제시하였다. 첫 번째로 저온에서의 323K까지의 dodecane의 휘발과  $(UO_2)(NO_3)_2(TBP)_2$  탈질화가 진행되었다. 다음으로 580K 이상에서 TBP의 열분해가 시작되어 탄화수소 가스가 발생하고  $P_2O_5$ 가 잔류하였다. 남아있는  $P_2O_5$ 는 비휘발성인  $UO_2$ 와 반응하여 두 종류의 uranium pyrophosphate ( $UP_2O_7$ ,  $UP_4O_{12}$ )을 형성거나 600K 이상에서  $P_4O_{10}(g)$ 를 휘발하였다. 남겨진  $UP_4O_{12}$ 는 1400K 이상의 온도에서 불안정하여  $P_4O_{10}(g)$ 을 배출하고 안정된  $UP_2O_7$ 형태로 전환된다.

### 4. 참고문헌

[1] International Atomic Energy Agency, "Predisposal Management of Organic Radioactive Waste", *Technical Report Series No. 427*, IAEA, Vienna(2004).